

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: SATO, Shinichi Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: October 2, 2003 Examiner:
For: METHOD OF TREATING CURED RUBBER

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

October 2, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):


| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|-----------------|
| JAPAN | 2002-292079 | October 4, 2002 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Gerald M. Murphy Jr., #28,977

GMM/smt
0171-1024P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

SATO
October 2, 2003
BSKB, LLP
703-265-8000
011-10249
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-292079

[ST.10/C]:

[JP2002-292079]

出 願 人

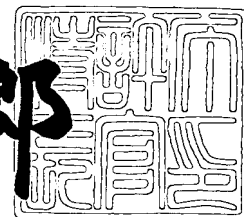
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3009613

【書類名】 特許願

【整理番号】 14401

【提出日】 平成14年10月 4日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 19/00

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 佐藤 伸一

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム硬化物の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硬化性オルガノポリシロキサン、その硬化剤及び平均粒径 0.001～10 μ m のシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物 100 重量部に対して Si-N 結合を有する加水分解性アミノシラン蒸気又は加水分解性アミドシラン蒸気 0.5～30 重量部による後処理を施すことを特徴とするゴム硬化物の処理方法。

【請求項 2】 硬化性パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物、その硬化剤及び平均粒径 0.001～10 μ m のシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物 100 重量部に対して Si-N 結合を有する加水分解性アミノシラン蒸気又は加水分解性アミドシラン蒸気 0.5～30 重量部による後処理を施すことを特徴とするゴム硬化物の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカ充填材を配合してなるゴム硬化物の処理方法に関するもので、特に、圧縮永久歪に優れ、自動車用燃料系、潤滑油系、作動油系 Oリング等として好適なゴム硬化物を得るための処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリカ充填材を配合してなるゴムの圧縮永久歪は、シリカ充填材の量、種類、ゴムとシリカ充填材の濡れ性などの要因により大きな差が認められる。従来、この圧縮永久歪を改良するために、シリカ充填材の量、種類や濡れ性を向上させるための各種ウェッターの添加等が検討されてきた。

【0003】

しかしながら、これらの方法の採用により圧縮永久歪はある程度改良されるが、用途によっては更に良好な圧縮永久歪が必要な場合もあり、より圧縮永久歪に優れたゴム硬化物の開発が望まれる。

【0004】

本発明者は上記事情に鑑み、圧縮永久歪に優れたゴム硬化物を得るために、ゴム硬化物を Si-N 結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランで処理する方法を提供している（特許文献 1 参照）。

【0005】

【特許文献 1】

特開 2001-220469 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記方法による圧縮永久歪の改良は、加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランを大量に使用する必要があり、また、ゴムを膨潤させる溶剤を併用したとしても大量の液体が必要となる。更に、浸漬終了後はゴム硬化物が膨潤しているため、もとの形状に戻すためにはこれらの膨潤させている液を除去するために煩雑な作業が必要となるため、更なる改良が望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者はこれらの問題点を改良するために鋭意検討を重ねた結果、硬化性オルガノポリシロキサン又は硬化性パーフルオロポリエーテルと、その硬化剤及び平均粒径 0.001~10 μ m のシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物を Si-N 結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシラン蒸気中で後処理することにより、特開 2001-220469 号公報と同様に極めて優れた圧縮永久歪を有するゴム硬化物が得られ、また、問題となっていた Si-N 結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランの使用量も必要最低限で充分であり、処理時のゴム硬化物の膨潤率も低いため膨潤させている液を除去することも容易に行えることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】

従って、本発明は、

[I] 硬化性オルガノポリシロキサン、その硬化剤及び平均粒径 0.001~10 μ m のシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物 100 重量

部に対して Si-N 結合を有する加水分解性アミノシラン蒸気又は加水分解性アミドシラン蒸気 0.5～30 重量部による後処理を施すことを特徴とするゴム硬化物の処理方法、

〔II〕硬化性パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物、その硬化剤及び平均粒径 0.001～10 μm のシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物 100 重量部に対して Si-N 結合を有する加水分解性アミノシラン蒸気又は加水分解性アミドシラン蒸気 0.5～30 重量部による後処理を施すことを特徴とするゴム硬化物の処理方法を提供する。

【0009】

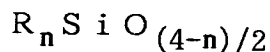
以下、本発明につき更に詳述すると、本発明のゴム硬化物を形成する硬化性ゴム組成物は、

(1) 硬化性オルガノポリシロキサン、その硬化剤、シリカ充填材を含有するシリコーンゴム組成物、又は

(2) 硬化性パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物、その硬化剤、シリカ充填材を含有するフッ素ゴム組成物からなるものである。

【0010】

ここで、上記 (1) のシリコーンゴム組成物において、硬化性オルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式で示されるものを用いることができる。



上記式中、R は同一又は異種の非置換又は置換一価炭化水素基であり、一価炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、β-フェニルプロピル基等のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される同一又は異種の好ましくは炭素数 1～12、より好ましくは 1～8 の非置換又

は置換の一価炭化水素基である。更に、上記オルガノポリシロキサンは、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有することが好ましく、Rのうち0.001~10モル%、特に0.01~5モル%がアルケニル基、特にビニル基であることが好ましい。なお、このオルガノポリシロキサンは、分子鎖末端がトリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基、トリビニルシリル基などで封鎖されたものとすることができる。nは1.98~2.02の正数である。

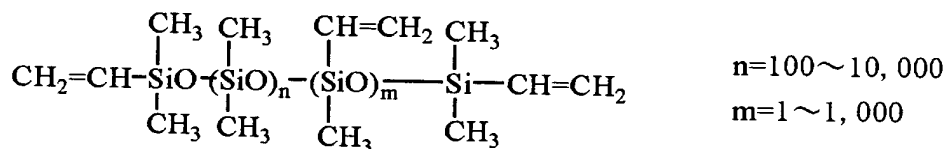
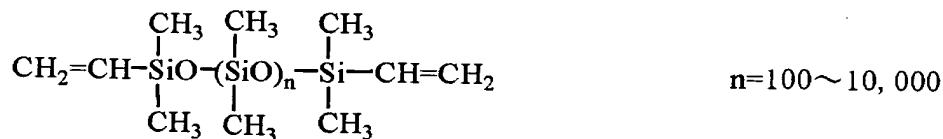
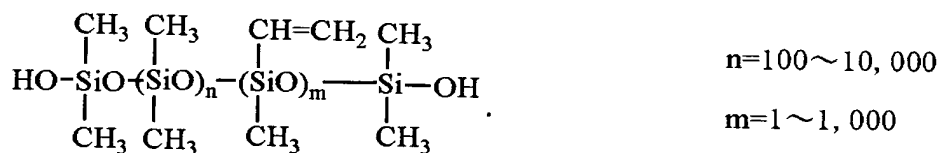
【0011】

また、上記オルガノポリシロキサンの重合度は、好ましくは100以上であり、より好ましくは100~100,000、特に3,000~20,000の範囲が好ましい。

【0012】

このようなオルガノポリシロキサンとしては、下記構造のものを挙げるができる。

【化1】



【0013】

硬化剤は、シリコーンゴムの硬化機構に応じたものが使用される。例えば、加熱加硫タイプでは、有機過酸化物による硬化方法、付加反応硬化剤と触媒による付加硬化方法が採用でき、室温硬化タイプでは、縮合架橋剤と縮合反応促進触媒による縮合硬化方法などが採用できる。

【 0 0 1 4 】

有機過酸化物による硬化方法では、有機過酸化物系硬化剤が使用され、具体的にはベンゾイルパーオキシド、パラメチルベンゾイルパーオキシド、オルトメチルベンゾイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、クミル-*t*-ブチルパーオキシド等の塩素原子を含まない有機過酸化物が好適に用いられる。特に常圧熱気加硫用としては、ベンゾイルパーオキシド、パラメチルベンゾイルパーオキシド、オルトメチルベンゾイルパーオキシド等のアシル系有機過酸化物が好ましい。

【 0 0 1 5 】

これらの有機過酸化物は単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、これら有機過酸化物の添加量は、上記オルガノポリシロキサン100重量部に対し0.1～10重量部、特に0.3～5重量部が好ましい。添加量が少なすぎると架橋が不十分となる場合があり、多すぎても硬化速度の向上は望めない場合がある。

【 0 0 1 6 】

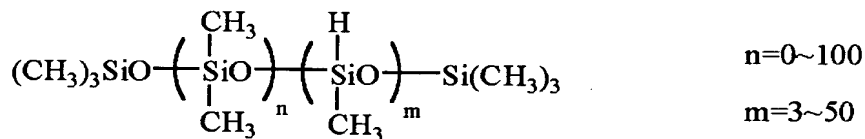
付加反応による硬化方法では、硬化剤として通常の付加反応系硬化剤が使用され、1分子中に2個以上、好ましくは3個以上Si-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いることができる。このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、 $R'_a H_b Si O_{(4-a-b)/2}$ (R' はRと同様な基、好ましくはメチル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基、特に好ましくはメチル基である。 a , b は $0 \leq a < 3$, $0 < b \leq 3$, $0 < a + b \leq 3$ の正数である。)で表されるもの、具体的にはメチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサンとジメチルシロキサンとの共重合体等が挙げられる。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、通常、1分子中の珪

素原子数が 4 0 0 以下のものが好適に用いられる。

【 0 0 1 7 】

具体的には、下記化合物が例示される。

【化 2】



【 0 0 1 8 】

上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、オルガノポリシロキサン中のアルケニル基 1 モル当たり Si-H 基が 0.5～3 モルとなる量が好ましい。

【 0 0 1 9 】

また、付加反応（ヒドロシリル化反応）により硬化するゴムに対しては、触媒として白金族化合物等の付加反応促進触媒が好適に用いられる。この白金族化合物は、主鎖ポリマーと架橋剤の付加反応（ヒドロシリル化）を進める作用をするものであり、一般に貴金属の化合物のため高価であることから、比較的入手し易い白金化合物がよく用いられる。具体的には、塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金／シリカ又はアルミナ又はカーボン等の固体触媒も使用可能であるが、より均一な硬化物を得るためには、塩化白金酸や錯体を適切な溶剤に溶解したものを第 1 成分と相溶させて使用するのがよい。

【 0 0 2 0 】

上記白金以外の白金族化合物の触媒としては、例えばロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物などが知られており、具体的には $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(C_2H_4)_2$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 等がある。

【 0 0 2 1 】

これら触媒の使用量は特に制限されるものではないが、高価なこともあり一般には上記オルガノポリシロキサンに対して 1～1,000 ppm、望ましくは 1

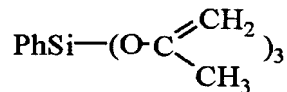
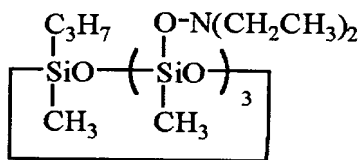
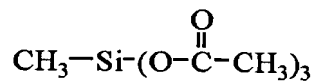
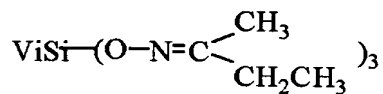
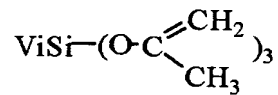
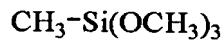
0～500ppm程度でよい。

【0022】

縮合反応により硬化するゴムに対しては、酢酸型、アルコール型、オキシム型、アセトン型等の硬化機構に応じたものが使用され、具体的には以下に示すような縮合反応系硬化剤が例示される。

【0023】

【化3】



Vi: ビニル基 Ph: フェニル基

【0024】

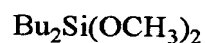
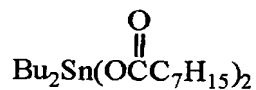
縮合反応系硬化剤の配合量は、上記オルガノポリシロキサン100重量部に対し2～15重量部とすることが好ましい。

【0025】

縮合反応により硬化するゴムに対しては、触媒として有機スズ化合物、チタン化合物、グアニジル基含有化合物等の縮合反応促進触媒が通常触媒量で使用され、具体的には下記化合物が例示される。

【0026】

【化4】

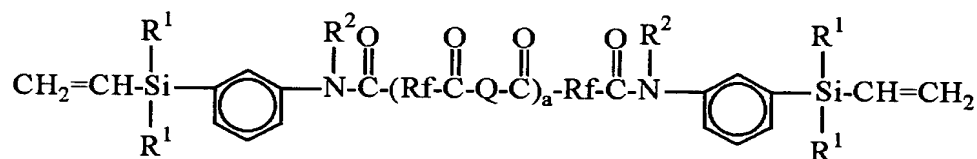


【0027】

次に、上記（2）のフッ素ゴム組成物において、パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物としては、本出願人が特開平8-198926号公報に提案した下記一般式（1）で示される含フッ素アミド化合物が好適である。

【0028】

【化5】



(1)

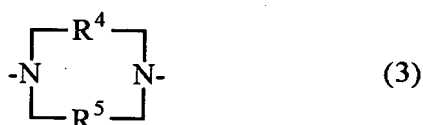
〔但し、式中 R^1 は炭素数1～10の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基から選ばれる一価炭化水素基、 R^2 は水素原子又は R^1 と同様の一価炭化水素基、Qは下記一般式（2）又は（3）で示される基

【化6】



（但し、式中 R^3 は結合途中に酸素原子、窒素原子及び珪素原子の1種又は2種以上を介在させてもよい炭素数1～20の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、これらの基の水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基、及び上記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせた基から選ばれる二価炭化水素基を示す。）

【化7】

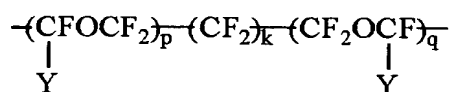


（但し、式中 R^4 及び R^5 はそれぞれ炭素数1～10の、アルキレン基、シクロアルキレン基及びこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基から選

ばれる二価炭化水素基を示す。)

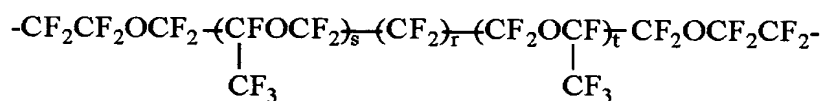
R^f は $-C_mF_{2m}-$ ($m=1\sim10$) で示される二価のパーフルオロアルキレン基又は下記式で示される基から選ばれる二価のパーフルオロポリエーテル基であり、 a は $0\sim10$ の整数である。]

【化 8】



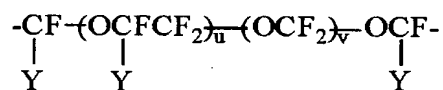
(Y は F 又は CF_3 基、 p 、 q 、 k はそれぞれ $p \geq 1$ 、 $q \geq 1$ 、 $2 \leq p+q \leq 200$ 、 $0 \leq k \leq 6$ の整数)

【化 9】



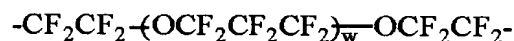
(r 、 s 、 t はそれぞれ $0 \leq r \leq 6$ 、 $s \geq 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $0 \leq s+t \leq 200$ の整数)

【化 10】



(Y は F 又は CF_3 基、 u 、 v はそれぞれ $1 \leq u \leq 20$ 、 $1 \leq v \leq 20$ の整数)

【化 11】



(w は $1 \leq w \leq 100$ の整数)

【0029】

ここで、上記式(1)中の R^1 は、炭素数 $1\sim10$ 、特に $1\sim8$ の脂肪族不飽和結合を除く、置換又は非置換の一価炭化水素基であり、 R^2 は水素原子又は R^1 と同様の一価炭化水素基である。 R^1 、 R^2 の一価炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、

イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換したクロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフルオロヘキシル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられる。

【0030】

また、上記式(1)においてQは下記一般式(2)又は(3)で示される基である。

【化12】



【0031】

上記式(2)中の R^2 は前記と同様である。 R^3 は、置換又は非置換の二価炭化水素基であり、炭素数1~20、特に2~10の二価炭化水素基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の組み合わせである。

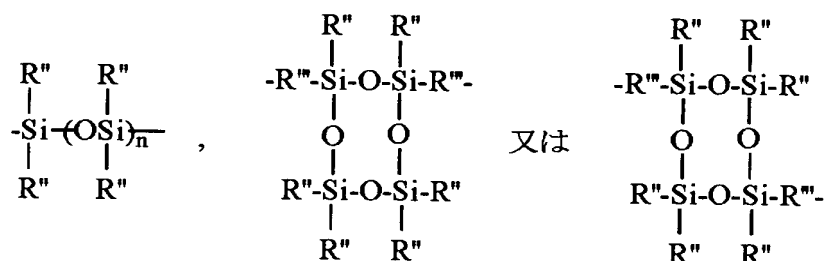
【0032】

また、 R^3 は結合の途中に酸素原子、窒素原子及び珪素原子から選ばれる原子の1種又は2種以上を介在させてもよい。この場合、酸素原子は-O-、窒素原子は-NR'- (R'は水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又

はアリール基である)として介在することができる。また、珪素原子は下記の基のように直鎖状又は環状のオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在することができる。

【0033】

【化13】

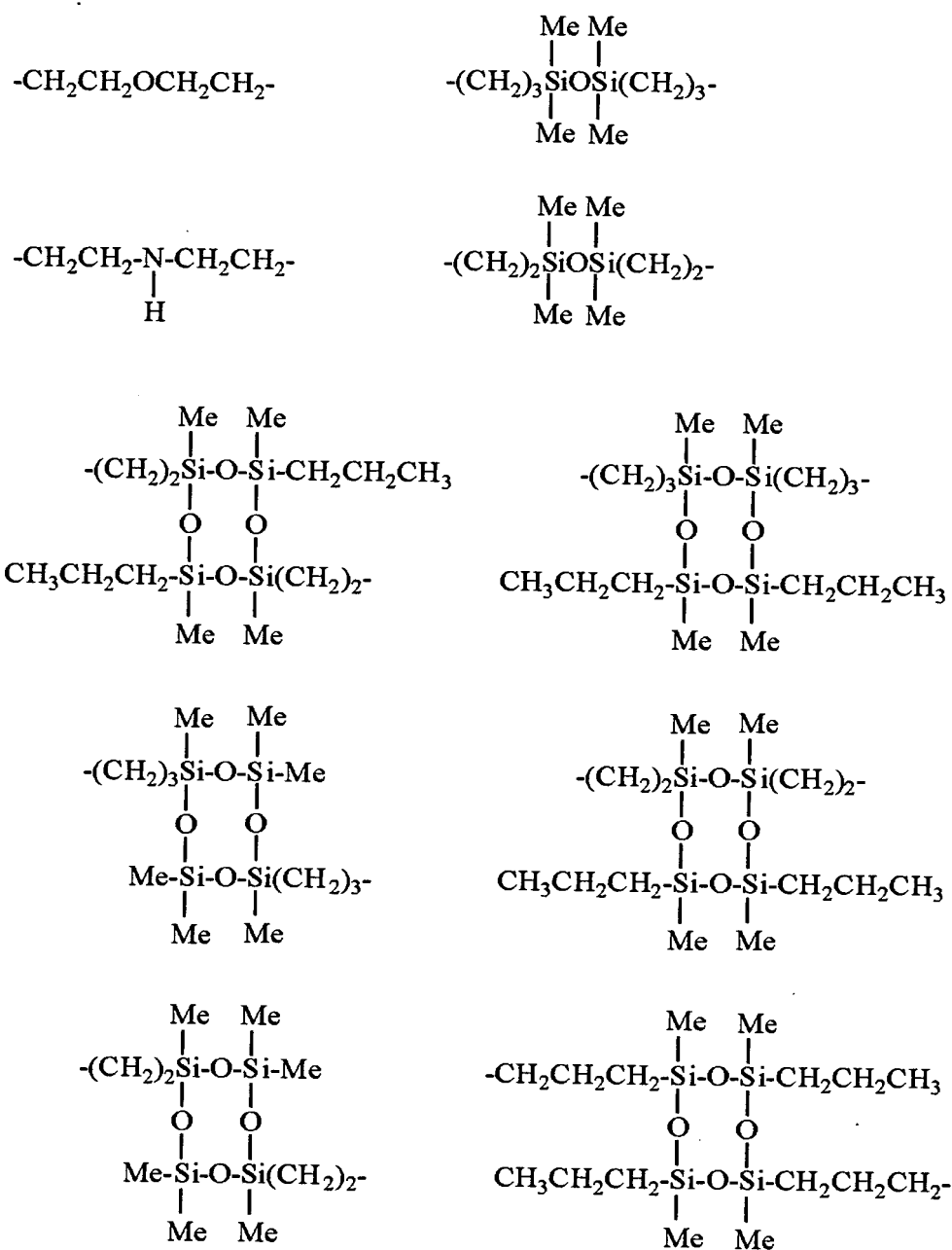


(但し、 R'' は前記 R^1 , R^2 として例示したものと同様の炭素数 1~8 のアルキル基又はアリール基、 R''' は前記 R^3 として例示したものと同様の炭素数 1~6 のアルキレン基又はアリーレン基であり、 $n = 0 \sim 10$ 、特に 0~5 の整数である。)

このような基としては、下記の基を例示することができる。

【0034】

【化 1 4】



(Me はメチル基を示す。)

【0 0 3 5】

更に、上記式 (3) 中の R^4 及び R^5 は、炭素数 1 ~ 10、特に 2 ~ 6 の置換又は非置換の二価炭化水素基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、あるいはこれらの基の水素原子の

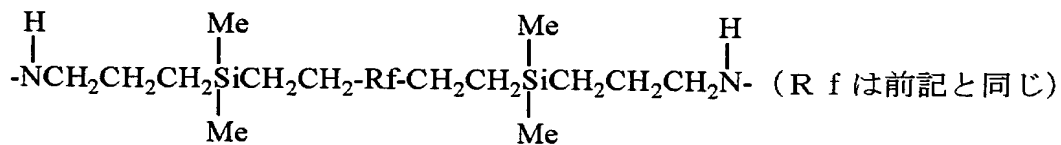
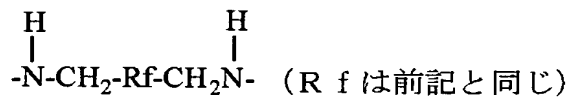
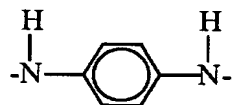
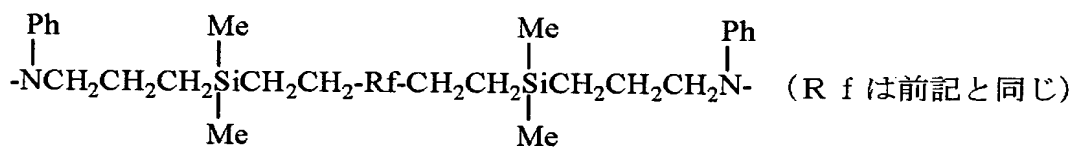
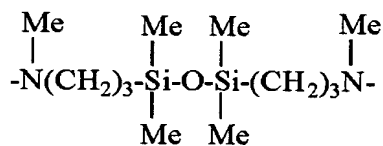
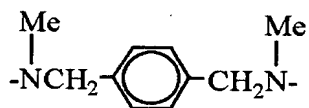
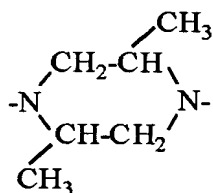
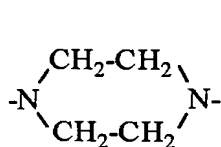
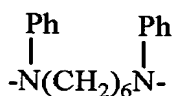
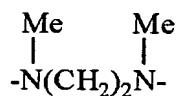
一部をハロゲン原子で置換した基である。

【0036】

上記式(2)又は式(3)により示される式(1)中のQとして具体的には、下記の基が例示される。なお、以下の化学式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

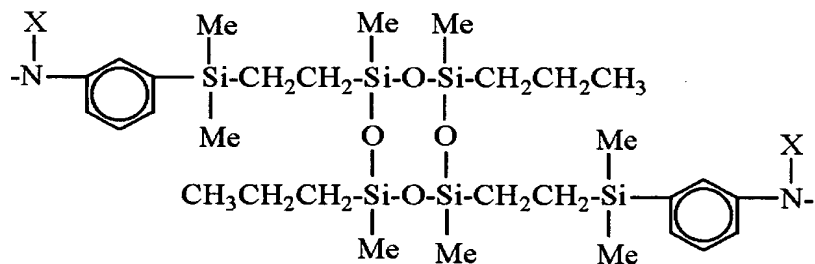
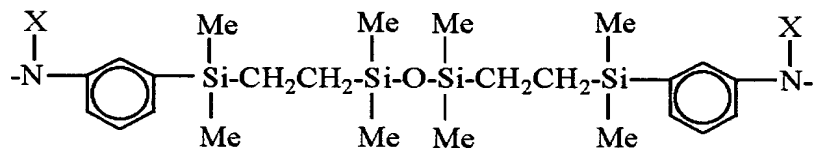
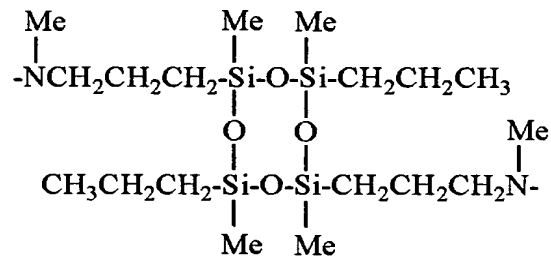
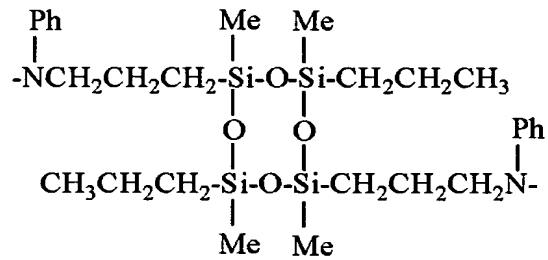
【0037】

【化15】



【0038】

【化 1 6】

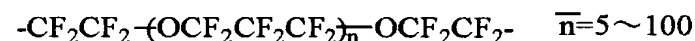
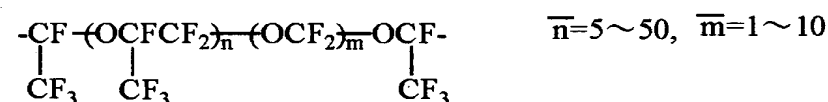
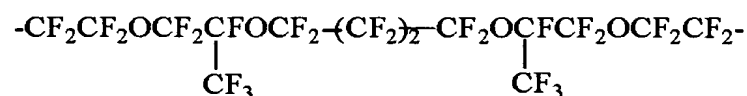
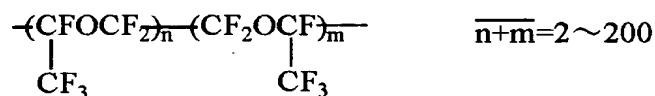


(Xは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【 0 0 3 9】

また、式 (1) において R f として具体的には、下記のものが例示される。

【化 1 7】



【 0 0 4 0 】

なお、上記式（１）において a は 0 ～ 1 0 の整数であり、従って、式（１）の含フッ素アミド化合物は、１分子中に二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基を１個以上含むものであるが、a は特に 1 ～ 6 の整数である。

【 0 0 4 1 】

上記式（１）の含フッ素アミド化合物は、特開平 8 - 1 9 8 9 2 6 号公報記載の方法により製造することができる。

【 0 0 4 2 】

本発明においては、上記含フッ素アミド化合物は、2 5℃における粘度が 1 0 0 ～ 1 0 0 , 0 0 0 c S t （センチストークス）の範囲、特に 2 0 0 ～ 2 0 , 0 0 0 c S t の範囲が好適である。

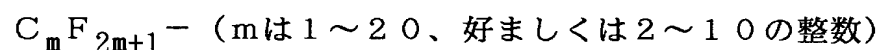
【 0 0 4 3 】

硬化剤は、パーフルオロポリエーテル基含有有機珪素化合物の硬化反応に応じたものが使用され、通常、分子中にヒドロシリル基（Si-H基）を2個以上、好ましくは3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンが用いられ、かかる付加反応架橋剤として例えば1分子中に1個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基及び二価のパーフルオロアルキレン基から選ばれる基を有し、かつ2個以上のヒドロシリル基を有する含フッ素オルガノ水素シロキサンが好ましく用いられる。

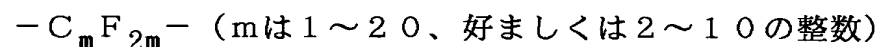
【0044】

上記パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基、パーフルオロアルキレン基としては、下記一般式で示されるものを挙げることができる。

一価のパーフルオロアルキル基：

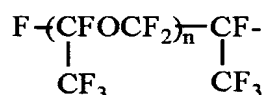


二価のパーフルオロアルキレン基：



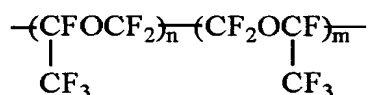
【化18】

一価のパーフルオロオキシアルキル基：



(n は 1 ～ 5 の整数)

二価のパーフルオロオキシアルキレン基：



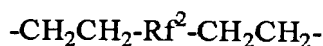
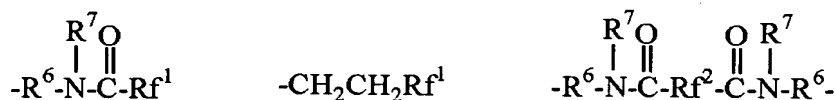
(m + n は 2 ～ 100 の整数)

【0045】

上記含フッ素オルガノ水素シロキサンは、環状でも鎖状でもよく、更に三次元網状でもよく、特に珪素原子に結合した置換基として下記一般式で示されるパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロオキシアルキレン基を含有する有機基を分子中に少なくとも1

個有するものが好適である。

【化19】



【0046】

上記式中、 R^6 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基などの好ましくは炭素数1～10、特に2～6の二価炭化水素基、 R^7 は水素原子あるいは前記した R^2 と同様の好ましくは炭素数1～8、特に1～6の一価炭化水素基、 Rf^1 、 Rf^2 はそれぞれ前記で挙げた一価のパーフルオロアルキル基、一価のパーフルオロオキシアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基である。

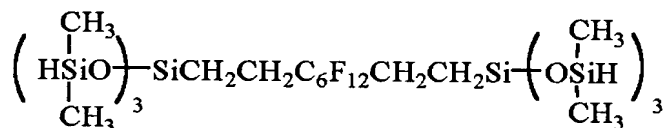
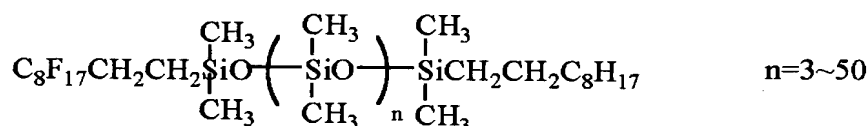
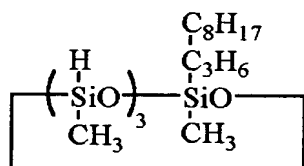
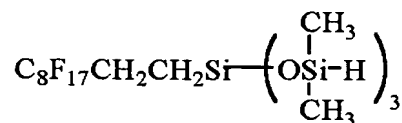
【0047】

また、この含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける一価又は二価の含フッ素置換基、即ちパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基あるいはパーフルオロアルキレン基を含有する一価の有機基以外の珪素原子に結合した一価の置換基としては、前記した R^2 と同様の好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1～10、特に1～8の一価炭化水素基が挙げられる。この含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける分子中の珪素原子数はこれに限られるものではないが、通常2～60、好ましくは4～60、より好ましくは4～30程度のものが挙げられる。

このような含フッ素オルガノ水素シロキサンとしては、例えば下記の化合物が好ましく用いられる。

【0048】

【化 2 0】



【 0 0 4 9】

上記含フッ素オルガノ水素シロキサンの配合量は、全系、特にパーフルオロポリエーテル基含有化合物に含まれるアルケニル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基 1 モルに対し、含フッ素オルガノ水素シロキサン中のヒドロシリル基、即ち Si-H 基を好ましくは 0.5～5 モル、より好ましくは 1～2 モル供給する量である。配合量が少なすぎると架橋度合いが不十分になる場合があり、多すぎると鎖長延長が優先し、硬化が不十分となったり、発泡したり、耐熱性等を悪化させる場合がある。

【 0 0 5 0】

なお、この含フッ素オルガノ水素シロキサンのパーフルオロポリエーテル基含有化合物に対する配合量は、通常、パーフルオロポリエーテル基含有化合物 100 重量部に対して 0.1～50 重量部の範囲とすることが好適である。

【 0 0 5 1】

更に、付加反応架橋剤と共に、前記した白金族化合物等の付加反応促進触媒を必要により触媒量で配合することができる。

【 0 0 5 2】

シリカ充填材としては、平均粒径が $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のものが使用され、また、比表面積（BET法）が $50 \text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $100 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ のものが好適である。

【0053】

シリカ充填材は、通常使用されている補強性シリカ（乾式シリカ、湿式シリカ）、非補強性シリカを使用することができ、具体的には、四塩化珪素の燃焼により製造する煙霧質シリカ、四塩化珪素の加水分解により製造する加水分解性シリカ、地中より掘り出した石英を粉砕した粉砕シリカ、石英の溶解により製造した球状シリカや、それぞれのシリカの表面をクロロシラン、シラザン等で処理した表面処理シリカなどが例示される。

【0054】

シリカ充填材の配合量は、組成物100重量部に対して $5 \sim 200$ 重量部、特に $10 \sim 100$ 重量部が好適であり、少なすぎると硬化ゴムの引張り強さが低値になり、多すぎると硬化ゴムの伸びが低値になる。

【0055】

本発明のゴム硬化物は、上記ポリマー、その硬化剤、シリカ充填材を含有する硬化性組成物をその硬化反応に応じた条件で硬化させてゴム硬化物を得た後、このゴム硬化物をSi-N結合を有する加水分解性アミノシラン又は加水分解性アミドシランの蒸気で後処理したものである。

【0056】

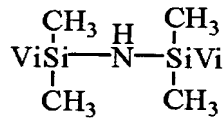
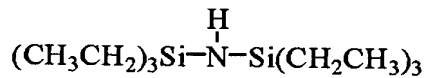
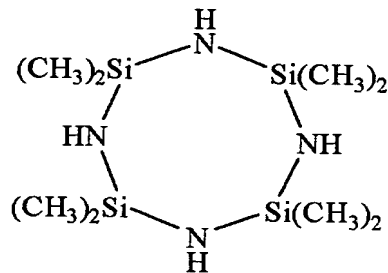
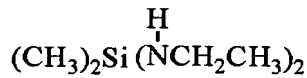
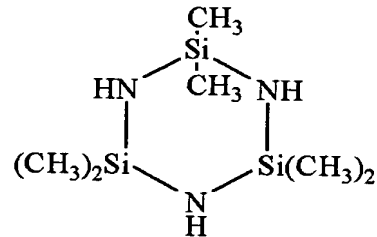
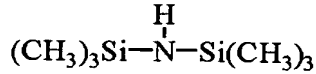
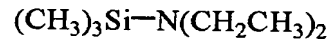
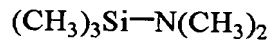
なお、硬化性組成物の硬化条件は、硬化剤の分解及びゴムの加硫に十分な熱をかける方法であればよく、また、その成形方法も押し出し成形による連続加硫、プレス、インジェクションなど特に制限されるものではない。なお、硬化条件は、成形方法により選択されるが、通常 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ で5秒～30分間である。また、必要に応じて $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で1～10時間程度二次加硫してもよい。

【0057】

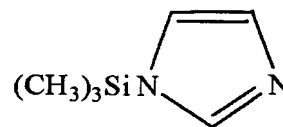
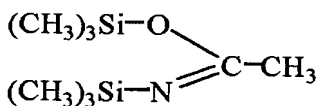
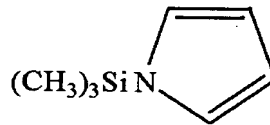
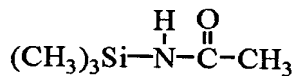
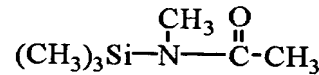
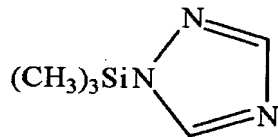
この場合、ゴム硬化物を処理するSi-N結合を有する加水分解性アミノシラン、アミドシランとしては、特に制限はなく直鎖状、分岐状、環状等の種々の構造のものが使用できる。具体的には、下記に示す化合物が例示される。

【 0 0 5 8 】

【 化 2 1 】



Vi : ビニル基



【 0 0 5 9 】

上記加水分解性アミノシラン、アミドシランの使用量はゴム硬化物 1 0 0 重量部に対して 0. 5 ~ 3 0 重量部、特に 1. 0 ~ 2 0 重量部程度とすることが好ましい。ゴム硬化物に対するシラン使用量（重量比）が少なすぎると処理が充分でなくなり、圧縮永久歪が満足に向上しない場合があり、また、多すぎるとシランが無駄になる。

【 0 0 6 0 】

本発明において、ゴム硬化物の後処理は、上記加水分解性アミノシラン、アミ

ドシランを密閉容器中に入れた後、その蒸気が充満した状態の中にゴム硬化物を加水分解性アミノシラン、アミドシランに触れないように入れ、必用な処理温度、処理時間で処理を行う。

【 0 0 6 1 】

処理条件は適宜調整できるが、処理温度は 1 0 ～ 8 0 ℃、特に 2 0 ～ 6 0 ℃ が好ましく、処理時間は 1 ～ 1 6 8 時間、特に 2 4 ～ 9 6 時間が好ましい。なお、処理後は 1 2 0 ～ 1 5 0 ℃ で加熱処理することにより、処理剤を除去することにより、目的とする処理済みの硬化物を得ることができる。

【 0 0 6 2 】

本発明のゴム硬化物は圧縮永久歪が非常に良好なため、フューエル・レギュレータ用ダイヤフラム、パルセーションダンパ用ダイヤフラム、オイルプレッシャースイッチ用ダイヤフラム、EGR用ダイヤフラムなどのダイヤフラム類、キャニスタ用バルブ、パワーコントロール用バルブなどのバルブ類、クイックコネクタ用Ｏリング、インジェクタ用ＯリングなどのＯリング類、あるいはオイルシール、シリンダヘッド用ガスケット、シール材などの自動車用ゴム部品、ポンプ用ダイヤフラム、バルブ類、Ｏリング類、パッキン類、オイルシール、ガスケットなどの化学プラント用ゴム部品、ダイヤフラム、弁、Ｏリング、パッキン、ガスケットなどのインクジェットプリンタ用ゴム部品、半導体製造ライン用ゴム部品、ポンプ用ダイヤフラム、Ｏリング、パッキン、バルブ、ジョイントなどの分析、理化学機器用ゴム部品、医療機器用ゴム部品、テント膜材料、シーラント、成形部品、押出部品、被覆材、複写機ロール材料、燃料電池用シール材、積層ゴム布、また航空機用エンジンオイル、ジェット燃料、ハイドロリックオイル、スカイドロール等の流体配管用Ｏリング、フェースシール、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、バルブ等の航空機用ゴム部品などに有用であり、種々の用途に利用することができる。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明の方法によると、少量のシランの使用により、上記特性に優れたゴム硬化物を効率よく得ることができる。また本発明方法により、圧縮永久歪が非常に

良好で、自動車用、航空機用の燃料系、潤滑油系、作動油系Ｏリング、角リング、半導体装置用Ｏリング、複写機ロール材料、各種シール用ゴム成型品、各種ダイヤフラム用材料など種々の用途に利用可能なゴム硬化物を得ることができる。

【 0 0 6 4 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において、部はいずれも重量部である。

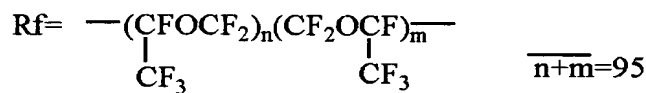
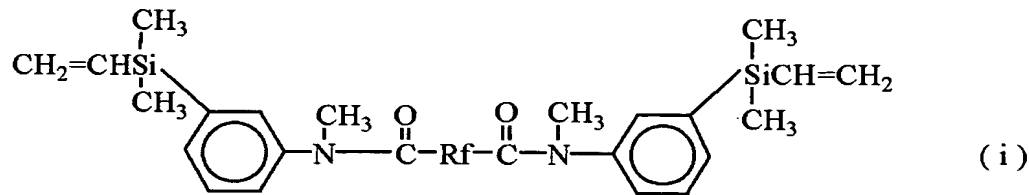
【 0 0 6 5 】

〔実施例 1 ～ 4、比較例 1、2〕

下記式 (i) で表されるポリマー (粘度 5, 9 0 0 c s、平均分子量 1 7, 0 0 0、ビニル基量 0. 0 1 2 モル / 1 0 0 g) 1 0 0 部にジメチルシロキシ基で処理された比表面積 $2 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径 0. 0 1 μm の煙霧質シリカ 2 0 部を加え、混合、熱処理の後、三本ロールミル上にて混合し、更に、下記式 (i i) で表される含フッ素環状水素シロキサン 3. 2 9 部、塩化白金酸を $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$ で変性した触媒のトルエン溶液 (白金濃度 1. 0 重量%) 0. 2 部及びエチニルシクロヘキサノールの 5 0 % トルエン溶液 0. 4 部を加え、混合し、組成物を作成した。

【 0 0 6 6 】

【化 2 2】



【0 0 6 7】

得られた組成物を減圧下で脱泡し、2 mm厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、100 kgf/cm²、150℃で10分間プレスキュアーした後、200℃で4時間アフターキュアーした。試験片を硬化した試料から切り取り、JIS K6301に準じて物性を測定し、次の結果を得た。

| | |
|------------------------------|-----|
| 硬さ (JIS-A*) | 57 |
| 伸び (%) | 290 |
| 引張り強さ (kgf/cm ²) | 70 |

* : JIS K6301に規定のA型スプリング式硬さ試験機を使用して測定。

【0 0 6 8】

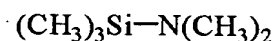
また、上記組成物について、圧縮永久歪を測定するために内径24.99 mm、線径3.52 mmのOリングを専用の金型にて成形した。成形方法はシート状硬化物と同様にプレス圧力100 kgf/cm²、150℃で10分間プレスキュアーした後、200℃で4時間アフターキュアーした。次に、このOリングを下記条件下に下記加水分解性アミノシラン、アミドシランを用いて処理し、それぞれ処理Oリングを作成した。得られたOリングの200℃での圧縮永久歪(25%圧縮)を測定したところ、表1の結果となった。

【0 0 6 9】

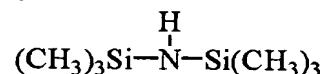
【化 2 3】

(加水分解性アミノシラン、アミドシラン)

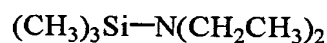
シラン I



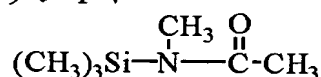
シラン I I



シラン I I I



シラン I V



【 0 0 7 0 】

[実施例 1 ~ 4]

処理方法

上記加水分解性アミノシラン、アミドシラン各 1. 0 g (5. 6 部) をそれぞれ密閉容器中に入れ、シランと接触しない様に O リング 1 0 個 (1 8 g (1 0 0 部)) を入れた。シラン蒸気中で O リングを 2 5 ° C / 4 8 時間処理した後、容器から取り出し、1 5 0 ° C の乾燥機に 2 時間入れてシランおよび縮合物を除去し、それぞれの処理 O リングを作成した。

【 0 0 7 1 】

[比較例 2]

処理方法

特開 2 0 0 1 - 2 2 0 4 6 9 号公報記載の方法と同様に、上記シラン I を 1 5 g (8 3. 3 部) とメタキシレンヘキサフロライド 3 5 0 g とパーフロロブチルテトラヒドロフラン 1 5 0 g の混合溶液に O リング 1 0 個 (1 8 g (1 0 0 部)) を入れ、9 0 ° C / 2 4 時間処理した後、液より取り出し、1 2 0 ° C の乾燥機に 2 時間入れ、シランおよび溶剤を除去し、処理 O リングを作成した。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

| | | 後処理 | 圧縮永久歪（25%圧縮、温度200℃） | | | |
|-----|---|----------|---------------------|------|-------|-------|
| | | | 22時間 | 70時間 | 240時間 | 500時間 |
| 実施例 | 1 | シランⅠ蒸気 | 8 | 14 | 30 | 45 |
| | 2 | シランⅠⅠ蒸気 | 9 | 15 | 31 | 51 |
| | 3 | シランⅠⅠⅠ蒸気 | 7 | 13 | 28 | 44 |
| | 4 | シランⅠⅤ蒸気 | 9 | 15 | 32 | 50 |
| 比較例 | 1 | 未処理 | 21 | 38 | 57 | 85 |
| | 2 | シランⅠ溶液 | 7 | 13 | 29 | 45 |

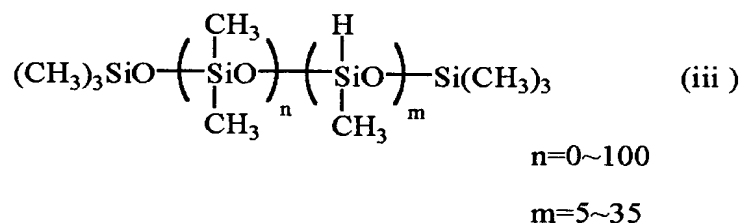
【0073】

【実施例5～8、比較例3、4】

両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン（粘度5300cs、ビニル基量0.006mol/100g）100部にジメチルシロキシ基で処理された比表面積200m²/g、平均粒径0.01μmの煙霧質シリカ20部を加え、混合、熱処理の後、三本ロールミル上にて混合し、更に、下記一般式（iii）で表される水素シロキサン（Si-H含有量：0.006mol/g）1.5部、塩化白金酸をCH₂=CHSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂CH=CH₂で変性した触媒のトルエン溶液（白金濃度1.0重量%）0.2部及びエチルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.4部を加え、混合し、組成物を作成した。

【0074】

【化24】



【0075】

得られた組成物を減圧下で脱泡し、2mm厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、100kgf/cm²、150℃で10分間プレスキュアーした後、2

0 0℃で4時間アフターキュアーした。試験片を硬化した試料から切り取り、J I S K 6 3 0 1 に準じて物性を測定し、次の結果を得た。

| | |
|-----------------------------------|-------|
| 硬さ (J I S - A *) | 5 3 |
| 伸び (%) | 1 8 0 |
| 引張り強さ (k g f / c m ²) | 6 5 |

* : J 1 S K 6 3 0 1 に規定のA型スプリング式硬さ試験機を使用して測定
【 0 0 7 6 】

また、上記組成物について、圧縮永久歪を測定するために内径24.99mm、線径3.52mmのOリングを専用の金型にて成形した。成形方法はシート状硬化物と同様にプレス圧力100k g f / c m²、150℃で10分間プレスキュアーした後、200℃で4時間アフターキュアーした。次に、このOリングを実施例5～8については実施例1～4と同様な方法により処理し、それぞれ処理Oリングを作成した。また、比較例4については下記方法により処理を行い、処理Oリングを作成した。得られたOリングの180℃での圧縮永久歪(25%圧縮)を測定したところ表2の結果となった。

【 0 0 7 7 】

[比較例4]

処理方法

特開2001-220469号公報記載の方法と同様に、上記シランIを15g(83.3部)とトルエン500gの溶液にOリング10個(18g(100部))を入れ、90℃/24時間処理した後、液より取り出し、120℃の乾燥機に2時間入れ、シランおよび溶剤を除去し、処理Oリングを作成した。

【 0 0 7 8 】

【表 2】

| | | 後処理 | 圧縮永久歪（25%圧縮、温度180℃） | | | |
|-----|---|----------|---------------------|------|-------|-------|
| | | | 22時間 | 70時間 | 240時間 | 500時間 |
| 実施例 | 5 | シランⅠ蒸気 | 10 | 18 | 34 | 48 |
| | 6 | シランⅠⅠ蒸気 | 11 | 21 | 38 | 54 |
| | 7 | シランⅠⅠⅠ蒸気 | 9 | 18 | 33 | 45 |
| | 8 | シランⅠⅤ蒸気 | 12 | 22 | 40 | 58 |
| 比較例 | 3 | 未処理 | 18 | 32 | 51 | 70 |
| | 4 | シランⅠ溶液 | 11 | 19 | 36 | 51 |

【0079】

表1, 2の結果から明らかなように、本発明の加水分解性アミノシラン、アミドシランで後処理したOリングは、未処理品に比較して圧縮永久歪が顕著に改良されることが確認された。また、特開2001-220469号公報記載の方法と比較して、処理するゴム硬化物の重量に対してシランの使用量を非常に少なくしても同様に処理できる利点がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 硬化性オルガノポリシロキサン、その硬化剤及び平均粒径 0.001～10 μ m のシリカ充填材を含有してなる硬化性ゴム組成物のゴム硬化物 100 重量部に対して Si-N 結合を有する加水分解性アミノシラン蒸気又は加水分解性アミドシラン蒸気による後処理を施すことを特徴とするゴム硬化物の処理方法。

【効果】 本発明の方法によると、少量のシランの使用により、上記特性に優れたゴム硬化物を効率よく得ることができる。また本発明方法により、圧縮永久歪が非常に良好で、自動車用、航空機用の燃料系、潤滑油系、作動油系 Oリング、角リング、半導体装置用 Oリング、複写機ロール材料、各種シール用ゴム成型品、各種ダイヤフラム用材料など種々の用途に利用可能なゴム硬化物を得ることができる。

【選択図】 な し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

| | |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 |
| 氏 名 | 信越化学工業株式会社 |